

# 無電解めっき液及び半導体装置

## 発明の背景

### 発明の技術分野

- 5      本発明は、無電解めっき液及び半導体装置に関し、特に半導体基板等の基板の表面に設けた配線用の微細な凹部に、銅や銀等の導電体を埋め込んで構成した埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面を選択的に保護する保護膜を形成するのに使用される無電解めっき液、及び露出配線の表面を保護膜で選択的に保護した半導体装置に関するものである。

### 10    関連技術の記載

- 半導体装置の配線形成プロセスとして、配線溝及びコンタクトホールに金属（導電体）を埋込むようにしたプロセス（いわゆる、ダマシンプロセス）が使用されつつある。これは、層間絶縁膜に予め形成した配線溝やコンタクトホールに、アルミニウム、近年では銅や銀等の金属を埋め込んだ後、余分な金属を化学的機械的研磨（CMP）によって除去し平坦化するプロセス技術である。

- 15      この種の配線にあっては、平坦化後、その配線の表面が外部に露出しており、この上に埋め込み配線を形成する際、例えば次工程の層間絶縁膜形成プロセスにおける $\text{SiO}_2$ 形成時の表面酸化やビアホールを形成するための $\text{SiO}_2$ エッチング等に際して、ビアホール底に露出した配線のエッチャントやレジスト剥離等による表面汚染が懸念されている。

- 20      このため、従来、表面が露出している配線形成部のみならず、半導体基板の全表面に $\text{SiN}$ 等の配線保護膜を形成して、配線のエッチャント等による汚染を防止することが一般に行われていた。

- しかしながら、半導体基板の全表面に $\text{SiN}$ 等の保護膜を形成すると、埋め込み配線構造を有する半導体装置においては、層間絶縁膜の誘電率が上昇して配線遅延を誘発し、配線材料として銅や銀のような低抵抗材料を使用したとしても、半導体装置として能力向上を阻害してしまう。

このため、銅や銀等の配線材料との接合が強く、しかも比抵抗（ $\rho$ ）が低い、

例えば無電解めっきによって得られる合金膜で露出配線の表面を選択的に覆って配線を保護することが提案されている。

- しかしながら、無電解めっきによって得られる合金膜で露出配線の表面を選択的に覆って配線を保護するにあたっては、還元剤として次亜りん酸ナトリウム塩が一般に使用されており、このため、以下のような問題があると考えられる。

① 還元剤にナトリウムが含有されているため、半導体装置のアルカリ金属汚染が懸念される。

- ② 還元剤として次亜りん酸ナトリウム塩を使用すると、銅等に対して酸化電流を流せないで、銅等にパラジウム触媒を付与する必要があり、このため、工程が増してスループットが下がる。

③ 銅等にパラジウム触媒を付与すると、原理的に下地の銅等からなる配線がパラジウムで置換され、配線中にボイドが生成されて配線の信頼性が損なわれてしまう。

- ④ 銅等にパラジウム触媒を付与すると、パラジウムは銅等への拡散元素であるので、配線の抵抗が増加してしまう。

⑤ 配線形成領域に限らず、絶縁膜上にもめっき膜が析出し易く、選択めっきが困難である。

#### 発明の要旨

- 20 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、アルカリ金属による汚染や配線内部のボイドの生成等を防止しつつ、配線の表面のみを選択的に覆って露出配線を保護するめっき膜（保護膜）を形成するのに使用される無電解めっき液、及び露出配線を保護膜で選択的に保護した半導体装置を提供することを目的とする。

- 上記目的を達成するため、本発明の無電解めっき液は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面に無電解めっき膜を選択的に形成する無電解めっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有することを特徴とする。

このように、還元剤として、アルカリ金属を含まないものを使用することで、

半導体装置のアルカリ金属による汚染を防止することができる。

このアルカリ金属を含まない還元剤として、アルキルアミンボランを用いることができる。このように、銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有していないアルキルアミンボランを用いることで、半導体装置のアルカリ金属による汚染を防止し、しかもパラジウム触媒を付与することなく、無電解めっき処理を行うことができる。

ここで、アルキルアミンボランとしては、例えばジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボランやトリメチルアミンボラン等が挙げられる。

無電解めっき液に、安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有するようにしてもよい。

アルカリ金属を含まないpH調整剤を用いて、無電解めっき液のpHを5～14に調整することが好ましい。このように、例えばアンモニア水や水酸化第四級アンモニウム等のアルカリ金属を含まないpH調整剤を用いてpHを調整することで、めっき液にナトリウムが含まれることを防止することができる。めっき液のpHは、6～10であることが更に好ましい。

本発明の他のめっき液は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面に無電解めっき膜を選択的に形成する無電解めっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、高融点金属を含む化合物、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有することを特徴とする。

この高融点金属としては、例えばタングステン及び／またはモリブデンが使用される。これにより、還元剤としてアルキルアミンボランを用いることで、Co-W-B合金膜、Co-Mo-B合金膜またはCo-Mo-W-B合金膜からなる保護膜で、露出配線の表面を保護することができる。

本発明の半導体装置は、銅、銅合金、銀または銀合金を配線材料とした埋め込み配線構造を有し、コバルトイオン、錯化剤、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有する無電解めっき液を用いた無電解めっきを施して、露出配線の表面を保護膜で選択的に覆ったことを特徴とする。

これにより、銀や銅との結合力が強く、かつ比抵抗 ( $\rho$ ) の低い合金膜からなる保護膜で配線の表面を選択的に覆って配線を保護することで、埋め込み配線構造を有する半導体装置における層間絶縁膜の誘電率の上昇を抑え、更に配線材料として銀や銅のような低抵抗材料を使用することで、半導体装置の高速化、高密度化を図ることができる。

本発明の他の半導体装置は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面が、コバルトを含有する金属膜からなる保護膜で選択的に覆われていることを特徴とする。この金属膜の膜厚は、例えば0.1から500nmの範囲内にあることが好ましい。

10 本発明の更に他の半導体装置は、埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面が、コバルトと高融点金属を含む金属の合金からなる保護膜で選択的に覆われていることを特徴とする。この高融点金属としては、例えばタングステン及び／又はモリブデンが使用される。

この合金としては、例えばCo-B合金、Co-P合金、Co-W-B合金、  
15 Co-W-P合金、Co-Mo-B合金、Co-Mo-P合金、Co-W-Mo-B合金、Co-W-Mo-P合金、Co-Ti-B合金、Co-Ti-P合金、Co-Ta-B合金、Co-Ta-P合金、Co-Ti-Ta-B合金、Co-Ti-Ta-P合金、Co-Ti-W-B合金、Co-Ti-W-P合金、Co-Ti-Mo-B合金、Co-Ti-Mo-P合金、Co-Ti-Ta-B合金、  
20 Co-Ti-Ta-P合金、Co-Ta-W-B合金、Co-Ta-W-P合金、Co-Ta-Mo-B合金、Co-Ta-Mo-P合金、Co-Ti-W-Mo-B合金、Co-Ti-W-Mo-P合金、Co-Ta-W-Mo-B合金、Co-Ta-W-Mo-P合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-B合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-P合金等が挙げられる。

25

#### 図面の簡単な説明

図1A乃至図1Cは、本発明の半導体装置における銅配線形成例を工程順に示す図である。

図 2 は、無電解めっき装置の一例を示す概略構成図である。

図 3 は、無電解めっき装置の他の例を示す概略構成図である。

図 4 は、本発明の半導体装置を製造する半導体製造装置の一例を示す平面配置図である。

5 図 5 は、本発明の半導体装置を製造する半導体製造装置の他の例を示す平面配置図である。

図 6 は、本発明の半導体装置を製造する半導体製造装置の更に他の例を示す平面配置図である。

図 7 A 及び図 7 B は、本発明の実施例における SEM 写真を図面化した図である。  
10

図 8 A 及び図 8 B は、比較例における SEM 写真を図面化した図である。

#### 好ましい実施例の詳細な説明

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

15 図 1 A 乃至図 1 C は、本発明の半導体装置における銅配線形成例を工程順に示すもので、図 1 A に示すように、半導体素子を形成した半導体基材 1 上の導電層 1 a の上に  $\text{SiO}_2$  からなる絶縁膜 2 を堆積し、この絶縁膜 2 の内部に、例えばリソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール 3 と配線用の溝 4 を形成し、その上に TaN 等からなるバリア層 5、更にその上に電解めっきの給電層としての銅シード層 6 をスパッタリング等により形成する。  
20

そして、図 1 B に示すように、半導体基板 W の表面に銅めっきを施すことで、半導体基板 W のコンタクトホール 3 及び溝 4 内に銅を充填させるとともに、絶縁膜 2 上に銅層 7 を堆積させる。その後、化学的機械的研磨 (CMP) により、絶縁膜 2 上の銅層 7 を除去して、コンタクトホール 3 及び配線用の溝 4 に充填させた銅層 7 の表面と絶縁膜 2 の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図 1 C に示すように、絶縁膜 2 の内部に銅シード層 6 と銅層 7 からなる配線 8 を形成する。  
25

次に、半導体基板 W の表面に無電解めっきを施して、配線 8 の外部への露出表

面に、合金膜からなる保護膜 9 を選択的に形成して配線 8 を保護する。この保護膜 9 の膜厚は、0.1～500 nm、好ましくは、1～200 nm、更に好ましくは、10～100 nm 程度である。

この保護膜 9 は、例えば、コバルトイオン、錯化剤、pH 緩衝剤、pH 調整剤  
5 及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有するめっき液、更には、この他にタングステンやモリブデン等の高融点金属を含有しためっき液を使用し、このめっき液に半導体基板 W の表面を浸漬させることで形成される。

このめっき液には、必要に応じて、安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の 1 種または 2 種以上、または界面活性剤の少なくとも一方が添加され、また  
10 アンモニア水または水酸化第四級アンモニウム等の pH 調整剤を用いて、pH が好ましくは 5～14、より好ましくは 6～10 に調整されている。めっき液の温度は、例えば 30～90℃、好ましくは 40～80℃である。

このように、保護膜 9 を形成して配線 8 を保護することで、この上に多層に埋め込み配線を形成する際、例えば次工程の層間絶縁膜形成プロセスにおける Si  
15 O<sub>2</sub> 形成時の表面酸化や SiO<sub>2</sub> エッチング等に際して、エッチャントやレジスト剥離等によって、配線が汚染されるのを防止することができる。

ここで、めっき液として、コバルトイオン、錯化剤、pH 緩衝剤、pH 調整剤及び還元剤としてのアルキルアミンボランを含有するめっき液を使用すると、Co-B  
20 合金膜からなる保護膜 9 が形成され、この他にタングステンやモリブデン等の高融点金属を含有しためっき液を使用すると、Co-W-B 合金膜、Co-Mo-B 合金膜または Co-Mo-W-B 合金膜からなる保護膜 9 が形成される。

このように、配線材料としての銅との結合力が強く、かつ比抵抗 ( $\rho$ ) の低い合金膜からなる保護膜 9 で配線 8 の表面を選択的に覆って配線 8 を保護することで、埋め込み配線構造を有する半導体における層間絶縁膜の誘電率の上昇を抑え、  
25 更に配線材料として低抵抗材料である銅を使用することで、半導体の高速化、高密度化を図ることができる。

なお、この例は、配線材料として、銅を使用した例を示しているが、この銅の他に、銅合金、銀及び銀合金等を使用しても良い。

めっき液のコバルトイオンの供給源としては、例えば硫酸コバルト、塩化コバルト、酢酸コバルト等のコバルト塩を挙げることができる。コバルトイオンの添加量は、例えば $0.001 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ 程度である。

- 5 錯化剤としては、例えば酢酸等のカルボン酸及びそれらの塩、酒石酸、クエン酸等のオキシカルボン酸及びそれらの塩、グリシン等のアミノカルボン酸及びそれらの塩を挙げることができる。また、それらは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。錯化剤の総添加量は、例えば $0.001 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ 程度である。

- 10 pH緩衝剤としては、ナトリウム等のアルカリ金属を含まないものであればよく、例えば硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、ホウ酸等を挙げることができる。pH緩衝剤の添加量は、例えば $0.01 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ mol/L}$ 程度ある。

- 15 pH調整剤としては、ナトリウム等のアルカリ金属を含まないものであればよく、例えばアンモニア水、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 等を挙げることができる。pHを $5 \sim 14$ 、好ましくはpH $6 \sim 10$ に調整する。

還元剤も、ナトリウム等のアルカリ金属を含まないものである必要があり、アルキルアミンボランが好適である。アルキルアミンボランとしては、例えばジメチルアミンボラン (DMAB)、ジエチルアミンボラン等を挙げることができる。

- 20 還元剤の添加量は、例えば $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 程度である。

- 25 高融点金属を含む化合物としては、例えばタングステン酸、モリブデン酸等及びそれらの塩、または、タングストリン酸 (例えば、 $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{P}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 等のヘテロポリ酸及びそれらの塩等を挙げることができる。また、無電解めっきの手段によらなければ、TiやTa等を用いてもよい。高融点金属を含む化合物の添加量は、例えば $0.001 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 程度である。コバルトと高融点金属との合金としては、Co-B合金、Co-P合金、Co-W-B合金、Co-W-P合金、Co-Mo-B合金、C

Co-Mo-P合金、Co-W-Mo-B合金、Co-W-Mo-P合金、Co-Ti-B合金、Co-Ti-P合金、Co-Ta-B合金、Co-Ta-P合金、Co-Ti-Ta-B合金、Co-Ti-Ta-P合金、Co-Ti-W-B合金、Co-Ti-W-P合金、Co-Ti-Mo-B合金、Co-Ti-Mo-P合金、Co-Ti-Ta-B合金、Co-Ti-Ta-P合金、Co-Ta-W-B合金、Co-Ta-W-P合金、Co-Ta-Mo-B合金、Co-Ta-Mo-P合金、Co-Ti-W-Mo-B合金、Co-Ti-W-Mo-P合金、Co-Ta-W-Mo-B合金、Co-Ta-W-Mo-P合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-B合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-P合金等が挙げられる。このうち、タングステン及び／又はモリブデンを含む合金は、本発明の無電解めっきに使用するのに特に好適であり、ボロン及びリンを含む合金は、アルカリ金属を含まなければ使用可能である。TiとTaを含む合金は、無電解めっき以外の手段で使用可能である。

このめっき液には、上記成分以外に公知の添加剤を添加することができる。この添加剤としては、例えば、浴安定剤として鉛化合物等の重金属化合物やチオシアン化合物等の硫黄化合物等の1種または2種以上、またアニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤を挙げることができる。

前述のように、還元剤として、銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有していないアルキルアミンボランを用いることが好ましく、これにより、半導体装置のアルカリ金属による汚染を防止し、しかもパラジウム触媒の付与を不要となすことができる。つまり、還元剤としてアルキルアミンボランを使用した無電解めっき液を使用して無電解めっきを行うことにより、パラジウム触媒を付与することなく、半導体基板Wの表面をめっき液に浸漬させて無電解めっきを行うことができ、これにより、工程を短縮してスループットを向上させ、しかもパラジウムの置換によって銅配線の内部にボイドが生成されることを防止して、更にパラジウム拡散による配線抵抗の上昇をなくすことができる。

更に、アルキルアミンボランを還元剤とするめっき液を使用して無電解めっき



を行うと、銅や銀に選択的にめっきされることが知られており、配線形成領域のみの選択的めっきが可能となる。

図2は、無電解めっき装置の概略構成図である。図2に示すように、この無電解めっき装置は、半導体基板Wをその上面に保持する保持手段11と、保持手段11に保持された半導体基板Wの被めっき面（上面）の周縁部に当接して該周縁部をシールする堰部材（めっき液保持機構）31と、堰部材31でその周縁部をシールされた半導体基板Wの被めっき面にめっき液（無電解めっき液）を供給するシャワーヘッド（無電解めっき液（分散）供給手段）41を備えている。無電解めっき装置は、さらに保持手段11の上部外周近傍に設置されて半導体基板Wの被めっき面に洗浄液を供給する洗浄液供給手段51と、排出された洗浄液等（めっき廃液）を回収する回収容器61と、半導体基板W上に保持しためっき液を吸引して回収するめっき液回収ノズル65と、前記保持手段11を回転駆動するモータ（回転駆動手段）Mとを備えている。

保持手段11は、その上面に半導体基板Wを載置して保持する基板載置部13を有している。この基板載置部13は、半導体基板Wを載置して固定するように構成されており、具体的には半導体基板Wをその裏面側に真空吸着する図示しない真空吸着機構を備えている。一方、基板載置部13の裏面側には、面状であって半導体基板Wの被めっき面を下面側から暖めて保温する裏面ヒータ（加熱手段）15が設置されている。この裏面ヒータ15は、例えばラバーヒータによって構成されている。この保持手段11は、モータMによって回転駆動されると共に、図示しない昇降手段によって上下動できるように構成されている。

堰部材31は、筒状であってその下部に半導体基板Wの外周縁をシールするシール部33を有し、図示の位置から上下動しないように設置されている。

シャワーヘッド41は、先端に多数のノズルを設けることで、供給されためっき液をシャワー状に分散して半導体基板Wの被めっき面に略均一に供給する構造のものである。また洗浄液供給手段51は、ノズル53から洗浄液を噴出する構造である。

めっき液回収ノズル65は、上下動且つ旋回できるように構成されていて、そ

の先端が半導体基板Wの上面周縁部の堰部材 3 1 の内側に下降して半導体基板W上のめっき液を吸引するように構成されている。

次に、この無電解めっき装置の動作を説明する。まず図示の状態よりも保持手段 1 1 を下降させて堰部材 3 1 との間に所定寸法の隙間を設け、基板載置部 1 3  
5 に半導体基板Wを載置・固定する。半導体基板Wとしては、例えばφ 8 インチウエハを用いる。

次に、図 2 に示すように、保持手段 1 1 を上昇させ、その上面を堰部材 3 1 の下面に当接させ、同時に半導体基板Wの外周を堰部材 3 1 のシール部 3 3 によってシールする。この時、半導体基板Wの表面は開放された状態となっている。

10 次に裏面ヒータ 1 5 によって半導体基板W自体を直接加熱して、シャワーヘッド 4 1 からめっき液を噴出して半導体基板Wの表面の略全体にめっき液を降り注ぐ。半導体基板Wの表面は、堰部材 3 1 によって囲まれているので、注入しためっき液は全て半導体基板Wの表面に保持される。供給するめっき液の量は、半導体基板Wの表面に 1 mm 厚（約 3 0 m l）となる程度の少量で良い。なお被め  
15 き面上に保持するめっき液の深さは 1 0 mm 以下であれば良く、この例のように 1 mm でも良い。供給するめっき液が少量で済めばこれを加熱する加熱装置も小型のもので良くなる。

このように、半導体基板W自体を加熱するように構成すれば、加熱するのに大きな消費電力が必要なめっき液の温度をそれほど高く昇温しなくても良いので、  
20 消費電力の低減化やめっき液の材質変化の防止が図れ、好適である。なお半導体基板W自体の加熱のための消費電力は小さくて良く、また半導体基板W上に溜めるめっき液の量は少ないので、裏面ヒータ 1 5 による半導体基板Wの保温は容易に行え、裏面ヒータ 1 5 の容量は小さくて良く、装置のコンパクト化を図ることができる。また半導体基板W自体を直接冷却する手段をも用いれば、めっき中に  
25 加熱・冷却を切替えてめっき条件を変化させることも可能である。半導体基板上に保持されているめっき液は少量なので、感度良く温度制御が行える。

そして、モータMによって半導体基板Wを瞬時回転させて被めっき面の均一な液濡れを行い、その後半導体基板Wを静止した状態で被めっき面のめっきを行う。

具体的には、半導体基板Wを1 s e cだけ1 0 0 r p m以下で回転させて半導体基板Wの被めっき面上をめっき液で均一に濡らし、その後静止させて1 m i n間無電解めっきを行わせる。なお瞬時回転時間は長くても1 0 s e c以下とする。

- 上記めっき処理が完了した後、めっき液回収ノズル6 5の先端を半導体基板W
- 5 の表面周縁部の堰部材3 1の内側近傍に下降させ、めっき液を吸い込む。このとき、半導体基板Wを、例えば1 0 0 r p m以下の回転速度で回転させれば、半導体基板W上に残っためっき液を遠心力で半導体基板Wの周縁部の堰部材3 1の部分に集めて、効率良く、且つ高い回収率でめっき液の回収ができる。そして保持手段1 1を下降させて半導体基板Wを堰部材3 1から離し、半導体基板Wを回転
- 10 させつつ洗浄液供給手段5 1のノズル5 3から洗浄液（超純水）を半導体基板Wの被めっき面に噴射し、被めっき面を冷却すると同時にめっき液を希釈化し洗浄することで無電解めっき反応を停止させる。このとき、ノズル5 3から噴射される洗浄液を堰部材3 1にも当てることで堰部材3 1の洗浄を同時に行っても良い。このときのめっき廃液は、回収容器6 1に回収され、廃棄される。
- 15 なお、一度使用しためっき液は再利用せず、使い捨てとする。前述のように、この装置において使用されるめっき液の量は、従来に比べて非常に少なくできるので、再利用しなくても廃棄するめっき液の量は少ない。なお場合によってはめっき液回収ノズル6 5を設置しないで、使用後のめっき液も洗浄液と共にめっき廃液として回収容器6 1に回収しても良い。
- 20 そしてモータMによって半導体基板Wを高速回転してスピン乾燥した後、保持手段1 1から取り出す。

- 図3は、他の無電解めっき装置の概略構成図である。図3において、図2に示す無電解めっき装置と相違する点は、保持手段1 1内に裏面ヒータ1 5を設ける代わりに、保持手段1 1の上方にランプヒータ（加熱手段）1 7を設置し、この
- 25 ランプヒータ1 7とシャワーヘッド4 1-2とを一体化した点である。即ち、例えば複数の半径の異なるリング状のランプヒータ1 7を同心円状に設置し、ランプヒータ1 7の間の隙間からシャワーヘッド4 1-2の多数のノズル4 3-2をリング状に開口させている。なおランプヒータ1 7としては、渦巻状の一本のラ

ランプヒータで構成しても良いし、さらにそれ以外の各種構造・配置のランプヒータで構成しても良い。

このように構成しても、めっき液は各ノズル43-2から半導体基板Wの被め  
5 っき面上にシャワー状に略均等に供給でき、またランプヒータ17によって半導  
体基板Wの加熱・保温も直接均一に行える。ランプヒータ17の場合、半導体基  
板Wとめっき液の他に、その周囲の空気をも加熱するので半導体基板Wの保温効  
果もある。

なおランプヒータ17によって半導体基板Wを直接加熱するには、比較的大き  
い消費電力のランプヒータ17が必要になるので、その代わりに比較的小さい消  
10 費電力のランプヒータ17と前記図2に示す裏面ヒータ15とを併用して、半導  
体基板Wは主として裏面ヒータ15によって加熱し、めっき液と周囲の空気の保  
温は主としてランプヒータ17によって行うようにしても良い。また半導体基板  
Wを直接、または間接的に冷却する手段をも設けて、温度制御を行っても良い。

図4は、本発明に係る半導体装置を製造する半導体製造装置の一例を示す平面  
15 配置図である。この半導体製造装置は、カセット201-1を収容したロードア  
ンロード部201、第1めっき装置202、第1ロボット203、反転機205、  
206、第2洗浄装置207、第2ロボット208、第1洗浄装置209、第2  
めっき装置227、第1ポリッシング装置210及び第2ポリッシング装置21  
1を有している。そして、第1ロボット203の近傍には、めっき前後の膜厚を  
20 測定するめっき前後膜厚測定機212、研磨後で乾燥状態の半導体基板Wの膜厚  
を測定する乾燥状態膜厚測定機213が配置されている。

第1ポリッシング装置210は、研磨テーブル210-1、トップリング21  
0-2、トップリングヘッド210-3、膜厚測定機210-4及びブッシャー  
210-5を具備している。第2ポリッシング装置211は、研磨テーブル21  
25 1-1、トップリング211-2、トップリングヘッド211-3、膜厚測定機  
211-4及びブッシャー211-5を具備している。

次に、この半導体製造装置での各工程について説明する。

先ず、銅シード層6（図1A参照）を形成した半導体基板Wを収容したカセッ

- ト 201-1 をロードアンロード部 201 のロードポートに載置する。第 1 ロボット 203 で半導体基板 W をカセット 201-1 から取り出し、第 1 めっき装置 202 で銅層 7 (図 1 B 参照) の成膜を行う。銅層 7 の成膜は、まず半導体基板 W の表面の親水処理を行い、その後に銅めっきを行う。その後、リンス若しくは
- 5 洗浄を行う。時間に余裕があれば、乾燥してもよい。第 1 ロボット 203 で半導体基板 W を取り出す時にめっき前後膜厚測定機 212 で銅膜 7 の膜厚を測定する。その測定結果は、半導体基板 W の記録データとして記録され、なお且つ第 1 めっき装置 202 の異常判定にも使用される。膜厚測定後、第 1 ロボット 203 が半導体基板 W を反転機 205 に渡し、半導体基板 W を反転させる。
- 10 次に、第 2 ロボット 208 で反転機 205 から半導体基板 W を取り上げプッシャー 210-5 又は 211-5 に載せる。続いて、トップリング 210-2 又は 211-2 で半導体基板 W を吸着し、研磨テーブル 210-1 又 211-1 上に移送し、研磨テーブル 210-1 又は 211-1 上の研磨面に押圧して研磨を行う。
- 15 研磨終了後、トップリング 210-2 又は 211-2 は、半導体基板 W をプッシャー 210-5 又は 211-5 に戻し、第 2 ロボット 208 で半導体基板 W を取り上げ、第 1 洗浄ユニット 209 に搬入する。この時プッシャー 210-5 又は 211-5 上で薬液を半導体基板 W の表面、裏面に噴出し、パーティクルを除去したり、つきにくくすることもある。
- 20 第 1 洗浄ユニット 209 では、半導体基板 W の表面、裏面をスクラブ洗浄する。半導体基板 W の表面は、主にパーティクルの除去のため洗浄水として純水に界面活性剤、キレート剤、又は pH 調整剤を加えたものが用いられ、PVA ロールスポンジでスクラブ洗浄される。半導体基板 W の裏面には、DHF 等の強い薬液を噴射し、拡散している銅をエッチングしたり、又は銅拡散の問題がなければ、表面と同じ薬液を用いて PVA ロールスポンジでスクラブ洗浄する。
- 25 洗浄後、第 2 ロボット 208 で半導体基板 W を取り上げ、反転機 206 に渡し、該反転機 206 で半導体基板 W を反転させる。第 2 ロボット 208 で再度半導体基板 W を取り上げ、例えば図 2 または図 3 に示す構成の無電解めっき装置からな

る第2めっき装置227に搬入する。第2めっき装置227では、例えば前述の  
ような組成の無電解めっき液を使用し、半導体基板Wの表面をめっき液に浸漬さ  
せ、配線8の外部への露出表面に合金膜からなる保護膜9を選択的に形成して配  
線8を保護する(図1C参照)。しかる後、第2ロボット208で半導体基板Wを  
5 取り上げ、反転機206に渡し、該反転機206で半導体基板Wを反転させ、第  
2洗浄装置207に渡す。第2洗浄装置207では、半導体基板Wの表面に  
超音波振動を加えたメガソニック水を噴射して洗浄する。その時、純水、界面活  
性剤、キレート剤、又はpH調整剤を加えた洗浄液を用いてペンシル型スポンジ  
10 る。

その後、第2ロボット208で半導体基板Wを取り上げ、そのまま反転機20  
6に渡す。第1ロボット203は反転機206上の半導体基板Wを取り上げ、上  
記研磨テーブル210-1、211-1の近傍に配置した膜厚測定機210-4、  
211-4で膜厚を測定している場合は、そのままロードアンロード部201の  
15 アンロードポートに載置したカセット201-1に収納する。多層膜の膜厚を測  
定する場合は、乾燥状態での測定を行う必要があるので、一度、乾燥状態膜厚測  
定機213で膜厚を測定する。

図5は、本発明の半導体装置を製造する半導体製造装置の他の例の平面配置図  
を示す。この半導体製造装置では、図4に示す基板処理装置と同様、シード層7  
20 が形成された半導体基板Wに銅膜6を形成し、研磨し、更に配線8を保護膜9で  
保護した回路配線を形成する基板処理装置である。

この半導体製造装置は、第1ポリッシング装置210と第2ポリッシング装置  
211に接近してプッシャーインデクサー225を配置し、第2洗浄装置207  
と第2めっき装置227の近傍にそれぞれ基板載置台221,222を配置し、第  
25 2めっき装置227と第1めっき装置202に接近してロボット223(以下、  
「第2ロボット223」と記す)を配置し、第1洗浄装置209と第2洗浄装置  
207の近傍にロボット224(以下、「第3ロボット224」と記す)を配置し、  
更にロードアンロード部201と第1ロボット203の近傍に乾燥状態膜厚測定

機 2 1 3 を配置している。

- 第 1 ロボット 2 0 3 でロードアンロード部 2 0 1 のロードポートに載置されているカセット 2 0 1-1 から、シード層 6 が形成されている半導体基板 W を取り出して基板載置台 2 2 1 に載せる。次に第 2 ロボット 2 2 3 は、半導体基板 W を
- 5 第 1 めっき装置 2 0 2 に搬送し、銅層 7 (図 1 B 参照) を成膜する。第 2 ロボット 2 2 3 は、銅層 7 の形成された半導体基板 W をめっき前後膜厚測定機 2 1 2 に搬送し、ここで銅層 7 の膜厚を測定する。膜厚測定後、プッシャーインデクサー 2 2 5 に移送する。

- トップリング 2 1 0-2 又は 2 1 1-2 は、プッシャーインデクサー 2 2 5 上
- 10 の半導体基板 W を吸着し、研磨テーブル 2 1 0-1 又は 2 1 1-1 に移送し研磨する。研磨後、トップリング 2 1 0-2 又は 2 1 1-2 は、半導体基板 W を膜厚測定機 2 1 0-4 又は 2 1 1-4 に移送し、膜厚を測定し、プッシャーインデクサー 2 2 5 に移送して載せる。

- 次に、第 3 ロボット 2 2 4 は、プッシャーインデクサー 2 2 5 から半導体基板
- 15 W を取り上げ、第 1 洗浄装置 2 0 9 に搬入する。第 3 ロボット 2 2 4 は、第 1 洗浄ユニット 2 0 9 から洗浄された半導体基板 W を取り上げ、第 2 めっき装置 2 2 7 に搬入し、例えば無電解めっきを施して、配線 8 の表面に保護膜 9 を選択的に形成して配線 8 を保護する (図 1 C 参照)。しかる後、第 3 ロボット 2 2 4 は、半導体基板 W を第 2 洗浄装置 2 0 7 に搬送し、洗浄・乾燥後の半導体基板 W を基板
- 20 載置台 2 2 2 上に載置する。次に、第 1 ロボット 2 0 3 は半導体基板 W を取り上げ、乾燥状態膜厚測定機 2 1 3 で膜厚を測定し、ロードアンロード部 2 0 1 のアンロードポートに載置されているカセット 2 0 1-1 に収納する。

- 図 6 は、本発明の半導体装置を製造する半導体製造装置の更に他の例を示す平面配置図である。この半導体製造装置は、バリア層成膜ユニット 1 1 1、シード
- 25 層成膜ユニット 1 1 2、めっき膜成膜ユニット 1 1 3、アニールユニット 1 1 4、第 1 洗浄ユニット装置 1 1 5、ベベル・裏面洗浄ユニット 1 1 6、例えば図 2 又は図 3 に示す無電解めっき装置を有する蓋めっきユニット 1 1 7、第 2 洗浄ユニット 1 1 8、第 1 アライナ兼膜厚測定器 1 4 1、第 2 アライナ兼膜厚測定器 1 4

2、第1基板反転機143、第2基板反転機144、基板仮置き台145、第3膜厚測定器146、ロードアンロードユニット120、第1ポリッシング装置121、第2ポリッシング装置122、第1ロボット131、第2ロボット132、第3ロボット133、第4ロボット134を有している。なお、膜厚測定器141、142、146はユニットになっており、他のユニット（めっき、洗浄、アニール等のユニット）の間口寸法と同一サイズにしているため、入れ替え自在である。

この例では、バリア層成膜装置111として無電解Ruめっき装置を、シード層成膜ユニット112として無電解Cuめっき装置を、めっき膜成膜ユニット113として電解めっき装置を用いることができる。

次に、この半導体製造装置内での各工程について説明する。

まず、第1ロボット131によりロードアンロードユニット120に載置されたカセット120aから取り出された半導体基板は、第1アライナ兼膜厚測定器141内に被めっき面を上にして配置される。ここで、膜厚計測を行うポジションの基準点を定めるために、膜厚計測用のノッチアライメントを行った後、銅膜形成前の半導体基板の膜厚データを得る。

次に、半導体基板は、第1ロボット131により、バリア層成膜ユニット111へ搬送される。このバリア層成膜ユニット111は、無電解Ruめっきにより半導体基板上にバリア層5（図1A参照）を形成する装置で、半導体装置の層間絶縁膜（例えば、 $\text{SiO}_2$ ）へのCu拡散防止膜としてRuを成膜する。洗浄、乾燥工程を経て払い出された半導体基板は、第1ロボット131により第1アライナ兼膜厚測定器141に搬送され、半導体基板の膜厚、即ちバリア層の膜厚を測定される。

膜厚測定された半導体基板は、第2ロボット132でシード層成膜ユニット112へ搬入され、前記バリア層上に無電解Cuめっきによりシード層6（図1A参照）が成膜される。洗浄、乾燥工程を経て払い出された半導体基板は、第2ロボット132によりめっき膜成膜ユニット113に搬送される前に、ノッチ位置を定めるために第2アライナ兼膜厚測定器142に搬送され、銅めっき用のノッ



チのアライメントを行う。ここで、必要に応じて銅膜形成前の半導体基板の膜厚を再計測してもよい。

- 5 ノッチアライメントが完了した半導体基板は、第3ロボット133によりめっき膜成膜ユニット113へ搬送され、銅めっきが施される。洗浄、乾燥工程を経て払い出された半導体基板は、第3ロボット133により半導体基板端部の不要な銅膜（シード層）を除去するためにベベル・裏面洗浄ユニット116へ搬送される。ベベル・裏面洗浄ユニット116では、予め設定された時間でベベルのエッチングを行うとともに、半導体基板裏面に付着した銅をフッ酸等の薬液により洗浄する。この時、ベベル・裏面洗浄ユニット116へ搬送する前に第2アライナ兼膜厚測定器142にて半導体基板の膜厚測定を実施してめっきにより形成された銅膜厚の値を得ておき、その結果により、ベベルのエッチング時間を任意に変えてエッチングを行っても良い。なお、ベベルエッチングによりエッチングされる領域は、基板の周縁部であって回路が形成されない領域、または回路が形成されていても最終的にチップとして利用されない領域である。この領域にはベベル部分が含まれる。
- 10
- 15

- ベベル・裏面洗浄ユニット116で洗浄、乾燥工程を経て払い出された半導体基板は、第3ロボット133で基板反転機143に搬送され、該基板反転機143にて反転され、被めっき面を下方に向けた後、第4ロボット134により配線部を安定化させるためにアニールユニット114へ投入される。アニール処理前及び／又は処理後、半導体基板を第2アライナ兼膜厚測定器142に搬入し、半導体基板に形成された、銅膜7（図1B参照）の膜厚を計測する。この後、半導体基板は第4ロボット134により、第1ポリッシング装置121に搬入され、半導体基板の銅層7、シード層6（図1A参照）の研磨を行う。
- 20

- この際、砥粒等は所望のものが用いられるが、ディッシングを防ぎ、表面の平面度を出すために、固定砥粒を用いることもできる。第1ポリッシング終了後、半導体基板は第4ロボット134により第1洗浄ユニット115に搬送され、洗浄される。この洗浄は、半導体基板直径とほぼ同じ長さを有するロールを半導体基板の表面と裏面に配置し、半導体基板及びロールを回転させつつ、純水又は脱
- 25

イオン水を流しながら洗浄するスクラブ洗浄である。

第1の洗浄終了後、半導体基板は第4ロボット134により第2ポリッシング装置122に搬入され、半導体基板上のバリア層5が研磨される。この際、砥粒等は所望のものが用いられるが、ディッシングを防ぎ、表面の平面度を出すために、固定砥粒を用いることもできる。第2ポリッシング終了後、半導体基板は第4ロボット134により、再度第1洗浄ユニット115に搬送され、スクラブ洗浄される。洗浄終了後、半導体基板は第4ロボット134により第2基板反転機144に搬送され反転されて、被めっき面を上方に向けられ、更に第3ロボットにより基板仮置き台145に置かれる。

10 半導体基板は、第2ロボット132により基板仮置き台145から蓋めっきユニット117に搬送され、銅の大気による酸化防止を目的に、配線8の表面に、例えばニッケル・ボロンめっき（蓋めっき）を行う。この蓋めっきによって、配線8の表面に保護膜9（図1C参照）を形成して配線8を保護した半導体基板は、第2ロボット132により蓋めっきユニット117から第3膜厚測定器146に搬入され、銅膜厚が測定される。その後、半導体基板は第1ロボット131により第2洗浄ユニット118に搬入され、純水又は脱イオン水により洗浄される。洗浄が終了した半導体基板はロードアンロードユニット120に載置されたカセット120a内に戻される。

（実施例）

20 絶縁膜の内部に、 $\phi 0.5 \mu\text{m} \times$  深さ  $0.5 \mu\text{m}$ （アスペクト比：1.0）のホールを所定のピッチで形成し、このホールの内部に銅を埋込んだ後、表面にCMP処理を施して平坦化した  $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ （6パターン形成領域分位）の試料（半導体ウェハ）を用意した。そして、下記の表1に示す組成のめっき液を使用して、 $200 \text{ ml}$  / チップの浴負荷で60秒の無電解めっきを行った。

25

【表1】

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28.1 g/L
L-酒石酸	82.5 g/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	39.6 g/L
DMAB	1.5 g/L
TMAH (27%)	455 ml/L
$\text{H}_2\text{WO}_4$	5.0 g/L
pH	9.0
温度	80 °C

- 5 無電解めっき終了後、試料を水洗し乾燥させた。そして、SEM観察したところ、パターン形成領域に選択的にCo-W-Bめっき膜の成長が観察された。このめっき膜の成長は、約100nm/minで、めっき膜の分析値は、Co：約98.4at%、W：約1.0at%、B：約0.6at%であった。

- 10 この時のSEM写真を図面化したものを図7A及び図7Bに示す。同図に示すように、絶縁膜10の内部に形成したホール12の内部に埋込んだ銅層14の内部には、ボイドが生成されておらず、また絶縁膜10の表面にめっき膜（Co-W-Bめっき膜）が析出することなく、銅層14の表面、すなわち配線の表面のみがCo-W-Bめっき膜による保護膜16で覆われて、選択性が良好であることが判る。

(比較例)

- 15 実施例と同様な試料を用意し、この試料を、先ず $\text{PdCl}_2$  (0.005g/L) +  $\text{HCl}$  (0.2ml/L)、25°Cの溶液に1分間浸漬させてパラジウム触媒

を付与した。次に、このパラジウム触媒付与後の試料を、下記の表 2 に示す組成で、90℃のめっき液に浸漬させ、200ml/チップの浴負荷で無電解めっきを行った。

5 【表 2】

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	30
$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{WO}_4$ (g/L)	10
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	80
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g/L)	20
pH	NaOHにてpH=10

10 無電解めっき終了後、試料を水洗し乾燥させた。そして、SEM観察したところ、パターン形成領域に選択的にCo-W-Pめっき膜の成長が観察された。このめっき膜の成長は、約70nm/minで、めっき膜の分析値は、Co:約89at%、W:約5at%、P:約6at%であった。

15 この時のSEM写真を図面化したものを図8A及び図8Bに示す。同図に示すように、絶縁膜10の内部に形成したホール12の内部に埋込んだ銅層14の内部には、ボイドVが生成され、しかも、絶縁膜10の表面にめっき膜(Co-W-B合金膜)が析出して、銅層14の表面、すなわち配線の表面が保護膜16で覆われているのみならず、ホール12の周辺の不要な部分にもCo-W-B合金膜16aが析出して、選択性が悪いことが判る。

20 以上説明したように、本発明によれば、還元剤として、例えば銅、銅合金、銀または銀合金に対して酸化電流を流せて直接無電解めっきが可能で、ナトリウムを含有しないアルキルアミンボランを用いることで、半導体装置のアルカリ金属による汚染が防止し、しかもパラジウム触媒の付与を不要となして、工程を短縮

させてスループットを向上させ、更に配線の内部にボイドが生成されることを防止して信頼性を向上させ、かつパラジウム拡散による配線抵抗の上昇をなくすことができる。

また、アルキルアミンボランを還元剤とするめっき液を使用することで、配線

- 5 形成領域のみの選択的めっきが可能となる。

06980005-064404

## 特許請求の範囲

1. 埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面に無電解めっき膜を選択的に形成する無電解めっき液であって、
- 5      コバルトイオン、錯化剤、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有することを特徴とする無電解めっき液。
2. 前記還元剤が、アルキルアミンボランであることを特徴とする請求項1記載の無電解めっき液。
- 10      3. 安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項1記載の無電解めっき液。
- 15      4. アルカリ金属を含まないpH調整剤を用いてpHを5～14に調整したことを特徴とする請求項1記載の無電解めっき液。
5. 埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面に無電解めっき膜を選択的に形成する無電解めっき液であって、
- 20      コバルトイオン、錯化剤、高融点金属を含む化合物、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有することを特徴とする無電解めっき液。
6. 前記高融点金属がタングステン及び／またはモリブデンであることを特徴とする請求項5記載の無電解めっき液。
- 25      7. 前記還元剤が、アルキルアミンボランであることを特徴とする請求項5記載の無電解めっき液。

8. 安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項5記載の無電解めっき液。

- 5 9. アルカリ金属を含まないpH調整剤を用いてpHを5～14に調整したことを特徴とする請求項5記載の無電解めっき液。

- 10 10. 銅、銅合金、銀または銀合金を配線材料とした埋め込み配線構造を有し、コバルトイオン、錯化剤、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有する無電解めっき液を用いた無電解めっきを施して、露出配線の表面を保護膜で選択的に覆ったことを特徴とする半導体装置。

- 15 11. 前記還元剤が、アルキルアミンボランであることを特徴とする請求項10記載の半導体装置。

12. 安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項10記載の半導体装置。

- 20 13. アルカリ金属を含まないpH調整剤を用いてpHを5～14に調整したことを特徴とする請求項10記載の半導体装置。

- 25 14. 銅、銅合金、銀または銀合金を配線材料とした埋め込み配線構造を有し、コバルトイオン、錯化剤、高融点金属を含む化合物、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有する無電解めっき液を用いた無電解めっきを施して、露出配線の表面を保護膜で選択的に覆ったことを特徴とする半導体装置。

15. 前記高融点金属がタングステン及び／またはモリブデンであることを特徴とする請求項14記載の半導体装置。

16. 前記還元剤が、アルキルアミンボランであることを特徴とする請求項14記載の半導体装置。

17. 安定剤としての重金属化合物または硫黄化合物の1種または2種以上、または界面活性剤の少なくとも一方を更に含有することを特徴とする請求項14記載の半導体装置。

10

18. アルカリ金属を含まないpH調整剤を用いてpHを5～14に調整したことを特徴とする請求項14記載の半導体装置。

19. 埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面が、コバルトを含有する金属膜からなる保護膜で選択的に覆われていることを特徴とする半導体装置。

20. 前記保護膜の膜厚は、0.1から500nmの範囲内にあることを特徴とする請求項19記載の半導体装置。

20

21. 埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面が、コバルトと、高融点金属を含む金属の合金からなる保護膜で選択的に覆われていることを特徴とする半導体装置。

22. 前記高融点金属は、タングステン及び／又はモリブデンであることを特徴とする請求項21記載の半導体装置。



23. 前記保護膜の膜厚は、0.1から500nmの範囲内にあることを特徴とする請求項21記載の半導体装置。

0988005-064401

## 開示の要約

- 本発明は、半導体基板等の基板の表面に設けた配線用の微細な凹部に、銅や銀等の導電体を埋め込んで構成した埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面を選択的に保護する保護膜を形成するのに使用される無電解めっき液、
- 5 及び露出配線の表面を保護膜で選択的に保護した半導体装置に関し、埋め込み配線構造を有する半導体装置の露出配線の表面に無電解めっき膜を選択的に形成する無電解めっき液であって、コバルトイオン、錯化剤、及びアルカリ金属を含まない還元剤を含有することを特徴とする。